

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of :

SUGO, Michihiro

Serial No. :

Filed : 3 SEPTEMBER 2003

For : IMIDE SILICONE RESIN AND PRODUCTION PROCESS THEREFOR

SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENT(S)

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:


Submitted herewith is a certified copy of each of the below-identified document(s),
benefit of priority of each of which is claimed under 35 U.S.C. § 119:

COUNTRY	APPLICATION NO.	FILING DATE
JAPAN	JP2002-259317	4 SEPTEMBER 2002

Acknowledgment of the receipt of the above document(s) is requested.

No fee is believed to be due in association with this filing, however, the Commissioner is
hereby authorized to charge fees under 37 C.F.R. §§ 1.16 and 1.17 which may be required to
facilitate this filing, or credit any overpayment to Deposit Account No. 13-3402.

Respectfully submitted,


Anthony J. Zelano, Reg. No. 27,969
Attorney/Agent for Applicants

MILLEN, WHITE, ZELANO
& BRANIGAN, P.C.
Arlington Courthouse Plaza I
2200 Clarendon Blvd. Suite 1400
Arlington, Virginia 22201
Telephone: (703) 243-6333
Facsimile: (703) 243-6410

Attorney Docket No.: IWAMIYA-3

Date: 3 SEPTEMBER 2003

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日
Date of Application:

2002年 9月 4日

出願番号
Application Number:

特願2002-259317

[ST.10/C]:

[JP2002-259317]

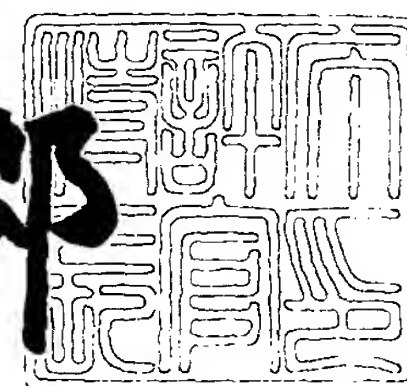
出願人
Applicant(s):

信越化学工業株式会社

2003年 2月21日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3009598

【書類名】 特許願

【整理番号】 P011333-0

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C08G 61/12

【発明者】

【住所又は居所】 群馬県碓氷郡松井田町大字人見 1 番地 1 0 信越化学工業株式会社 シリコン電子材料技術研究所内

【氏名】 菅生 道博

【特許出願人】

【識別番号】 000002060

【住所又は居所】 東京都千代田区大手町二丁目 6 番 1 号

【氏名又は名称】 信越化学工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100084308

【住所又は居所】 東京都千代田区神田小川町 3 - 6 日本分譲住宅会館ビル 岩見谷国際特許事務所

【弁理士】

【氏名又は名称】 岩見谷 周志

【電話番号】 03-3219-6741

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 043579

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9102447

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

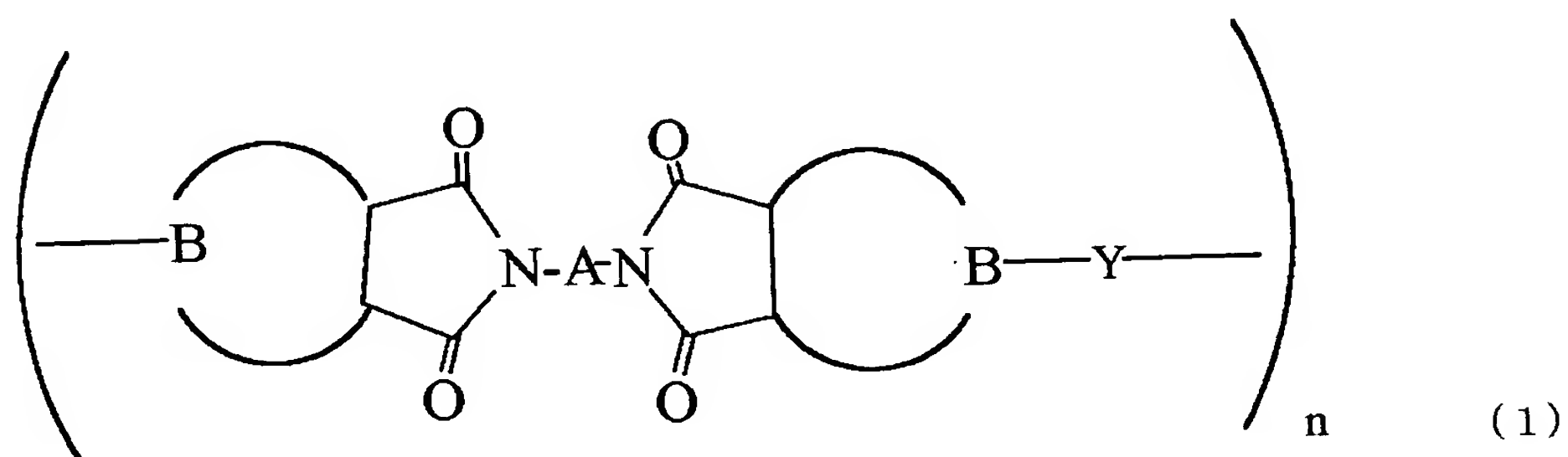
【発明の名称】 イミドシリコーン樹脂およびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

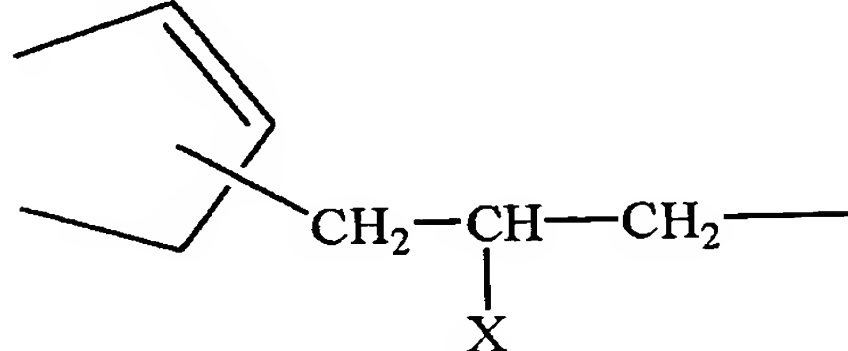
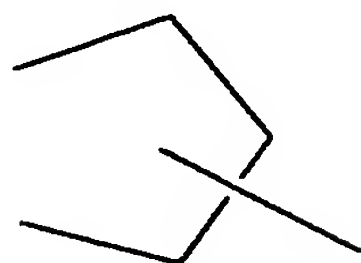
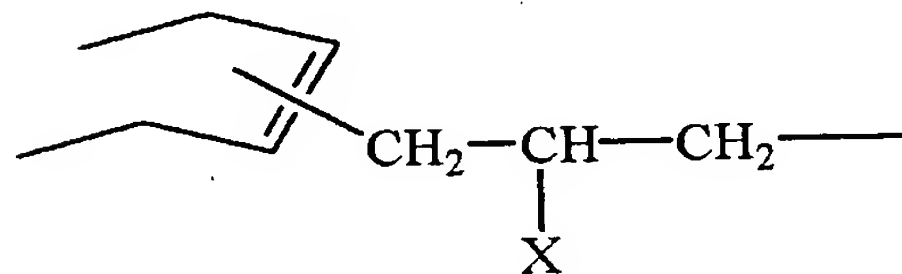
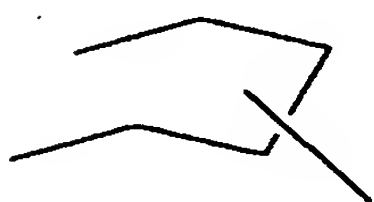
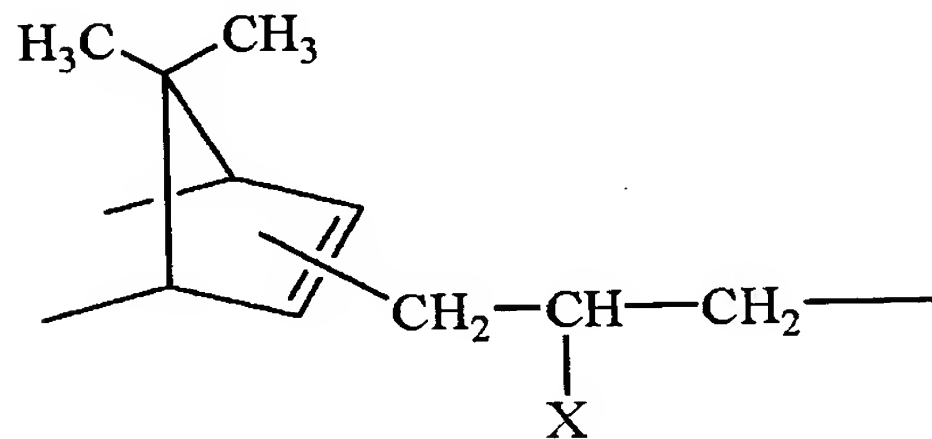
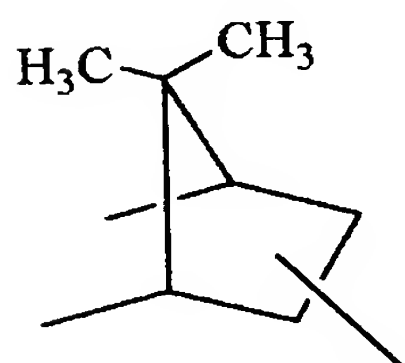
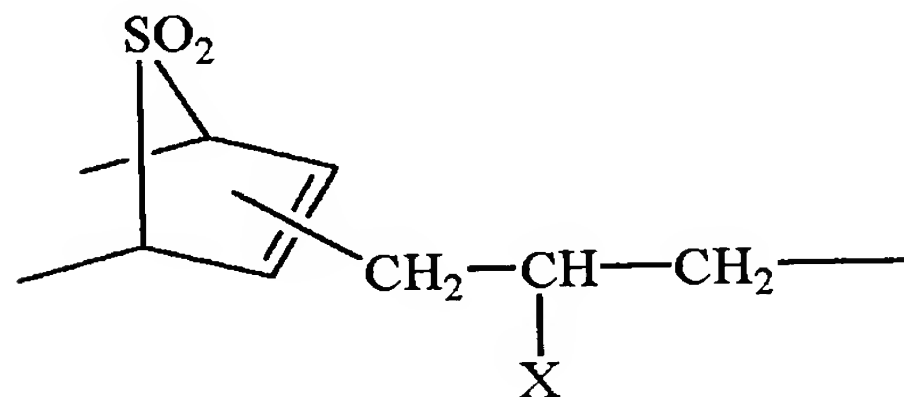
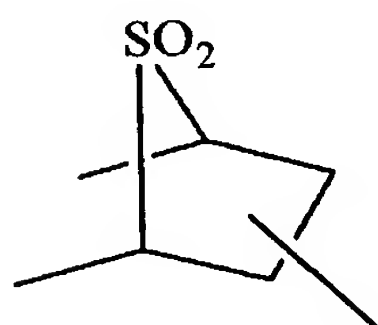
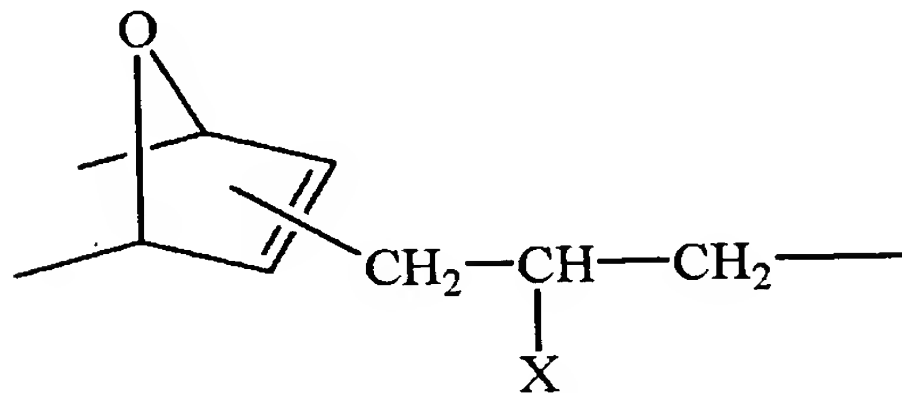
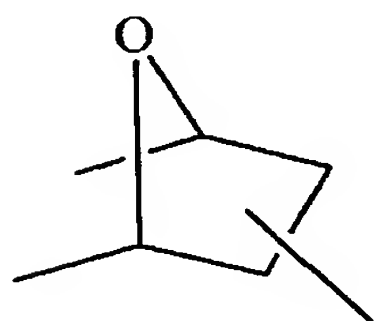
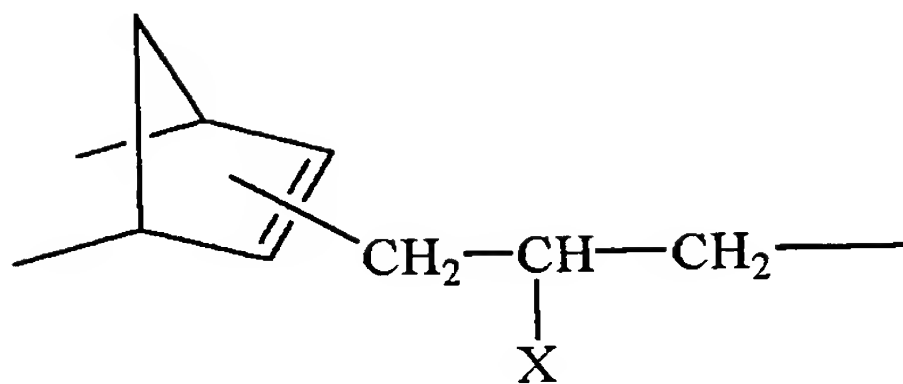
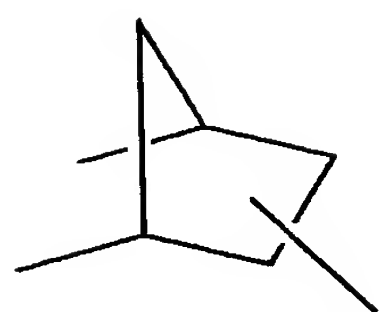
下記一般式（1）で表わされる構造を有するイミドシリコーン樹脂。

【化 1】



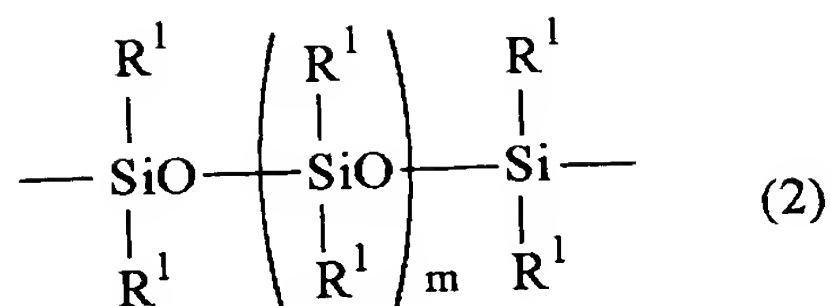
〔式中、Aは2価の有機基、Bは独立に下記に示されるものから選ばれ、略同一方向の2個の単結合部がイミド環に結合して環を形成している3価の基、Yは下記一般式（2）で表される2価の基であり、nは2～100の整数である。〕

【化 2】



(上記各式中、Xは水素原子またはメチル基を表す)

【化 3】

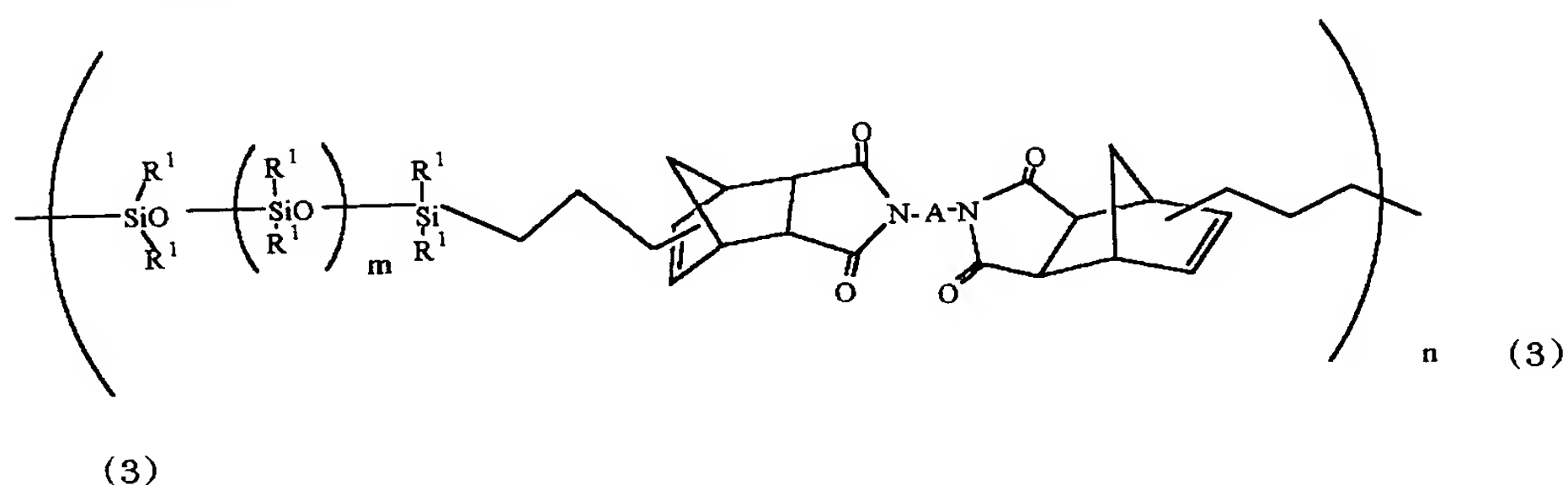


(式中、 R^1 は独立に 1 価の有機基を表わし、 m は 0～100の整数である)]

【請求項 2】

下記一般式 (3) の構造を有する請求項 1 に記載のイミドシリコーン樹脂。

【化 4】

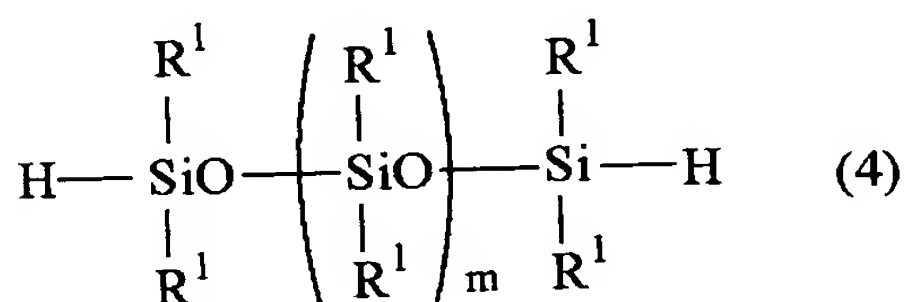


(式中、 R^1 、 A 、 m および n は、前記のとおりである)

【請求項 3】

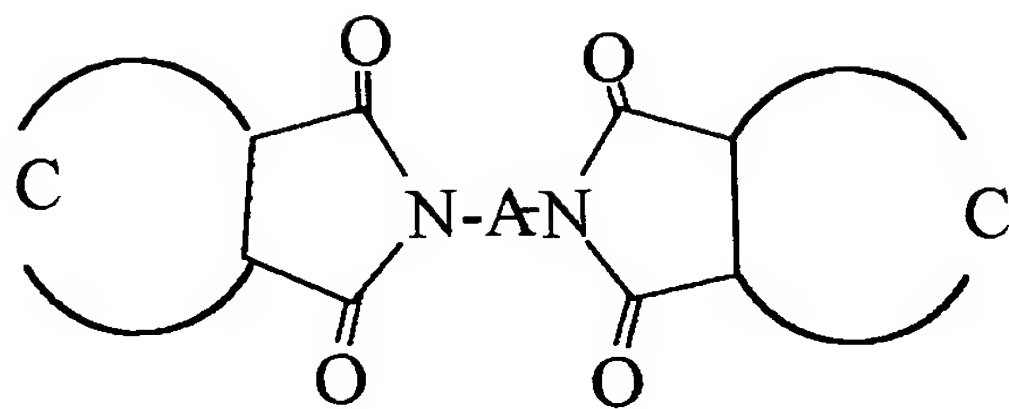
下記一般式 (4) で表わされるオルガノポリシロキサンと下記一般式 (5) で表わされるイミド化合物とを付加反応させる請求項 1 に記載のイミドシリコーン樹脂の製造方法。

【化 5】



(式中、 R^1 は独立に 1 価の有機基を表わし、 m は 0～100の整数である)

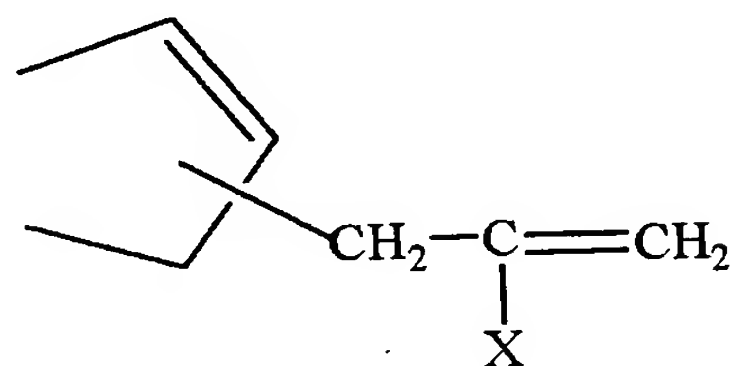
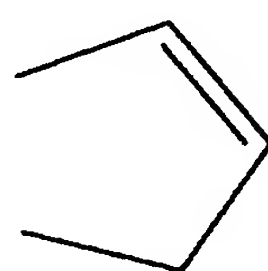
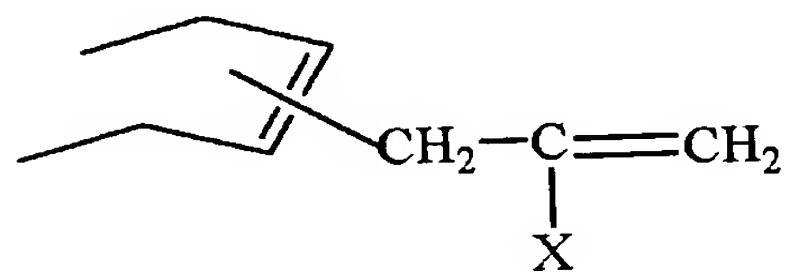
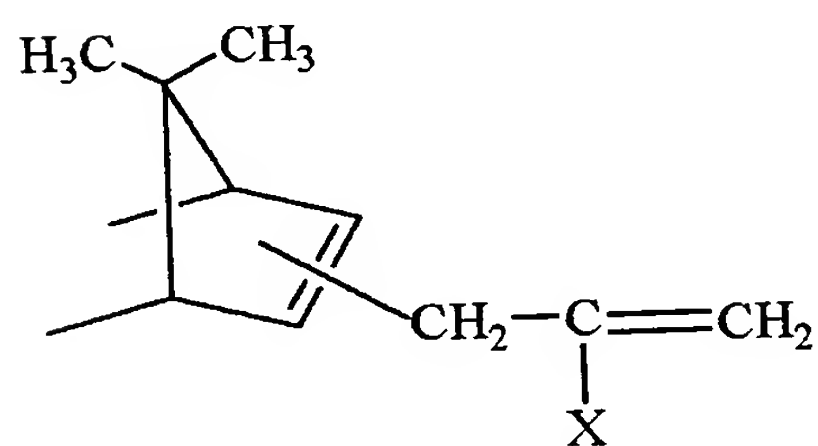
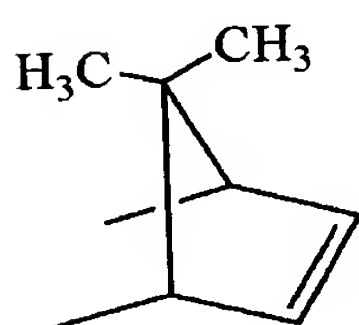
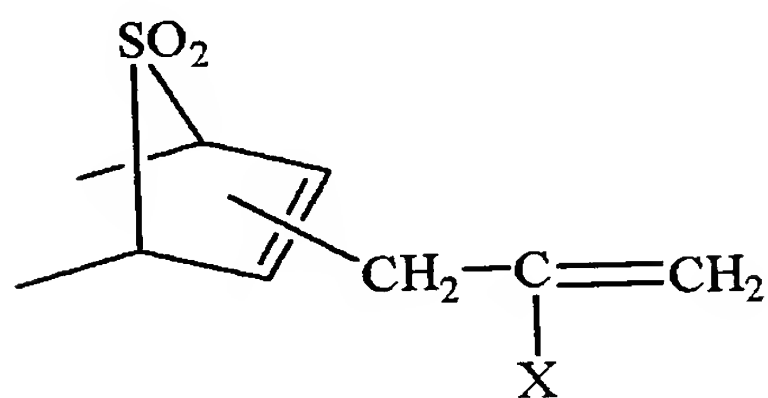
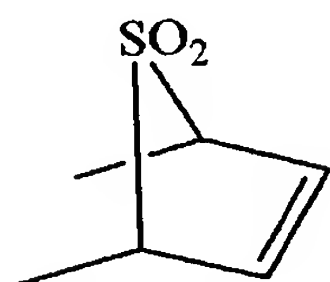
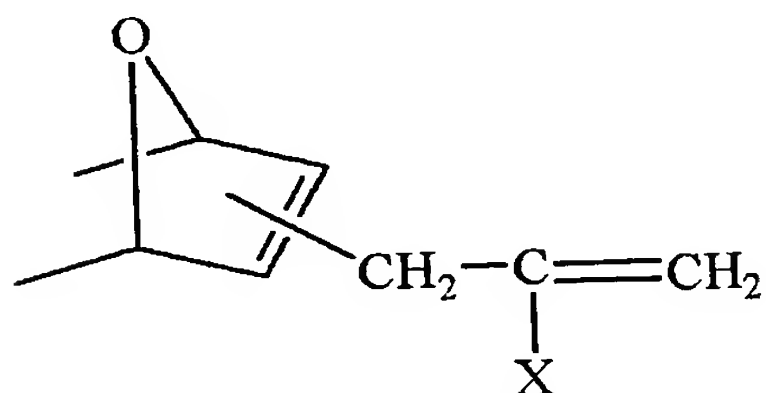
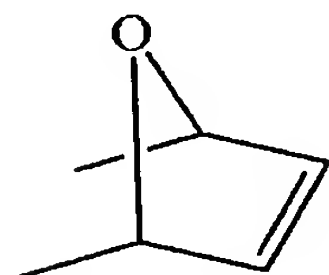
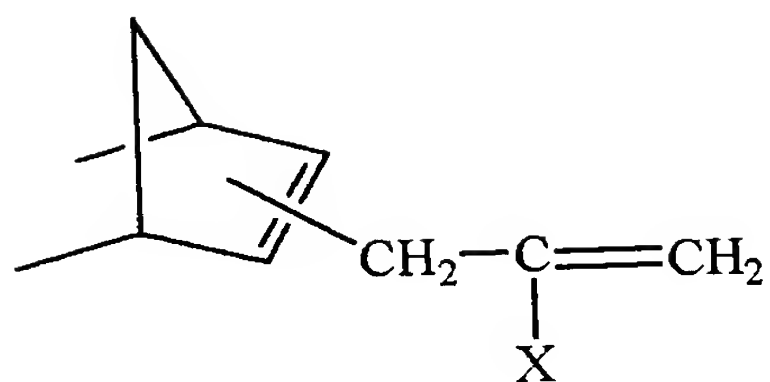
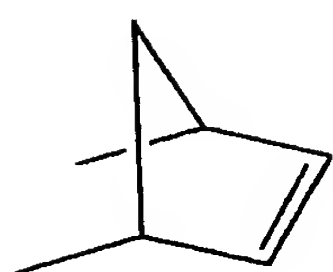
【化 6】



(5)

[式中、Aは2価の有機基、Cは独立に下記に示されるものから選ばれる2価の基である。]

【化 7】

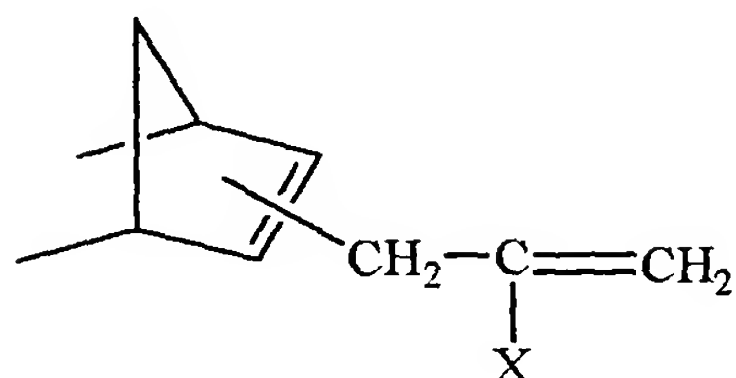


(式中、Xは水素原子またはメチル基を表す)]

【請求項 4】

前記一般式（5）で表わされるイミド化合物であって、前記一般式（5）中の C が下記式：

【化 8】



（式中、X は前記のとおりである）

で表わされる 2 価の基である請求項 3 に記載の製造方法。

【請求項 5】

請求項 1 または請求項 2 のいずれか 1 項に記載のイミドシリコーン樹脂を硬化させてなる硬化樹脂被膜。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、耐熱性、耐溶剤性、基材への接着性・密着性に優れる新規なイミドシリコーン樹脂、その製造方法およびその硬化樹脂被膜に関する。

【0002】

【従来の技術】

ポリイミド樹脂は、耐熱性および電気絶縁性に優れていることから、電子部品等の樹脂ワニスおよびフレキシブルプリント基板材料として広く用いられている。しかしながら、ポリイミド樹脂は剛直であるため可とう性に乏しく、ガラス転移点が高いため使用勝手が悪く、また有機溶剤に対して溶解性が乏しいといった問題点があった。そこで、シリコーン変性したポリイミド樹脂が種々提案されている（例えば、特開平10-195278、特開平8-34851）。シリコーン変性ポリイミド樹脂には、上記のポリイミド樹脂の欠点を補いつつ、さらに基材への密着力および電気特性の向上が認められる。

【 0 0 0 3 】

しかし、従来のシリコーン変性ポリイミド樹脂の合成は、酸二無水物とジアミン化合物を反応させ、ポリアミック酸を合成した後、150℃以上の高温での閉環ポリイミド化反応が必要となるなど合成条件は過酷であり、かつ時間がかかるといった問題点を有していた。そのため従来のシリコーン変性ポリイミド樹脂と同等以上の機能を有し、より簡便に合成することができ、さらに熱硬化性である樹脂材料が要求されていた。

【 0 0 0 4 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、前記要求に応えることのできる新規なイミドシリコーン樹脂を提供することである。

【 0 0 0 5 】

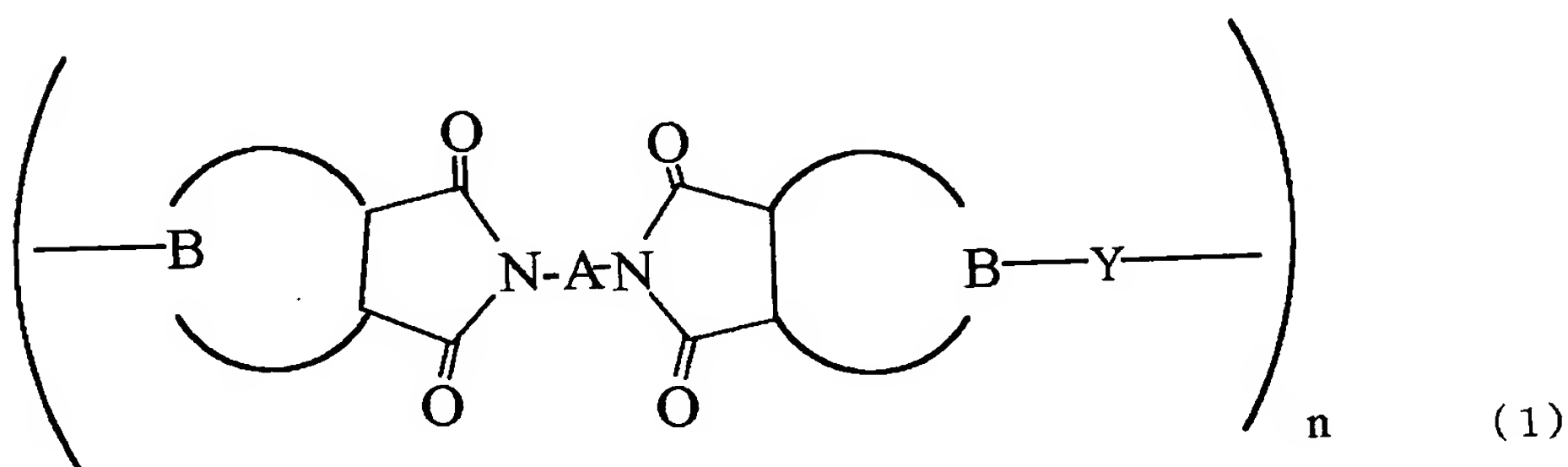
【課題を解決するための手段】

本発明者等は上記目的を達成するため、鋭意検討を行った結果、本発明に至った。即ち、本発明は、

下記一般式（1）で表わされる構造を有するイミドシリコーン樹脂およびその製造方法を提供する。

【 0 0 0 6 】

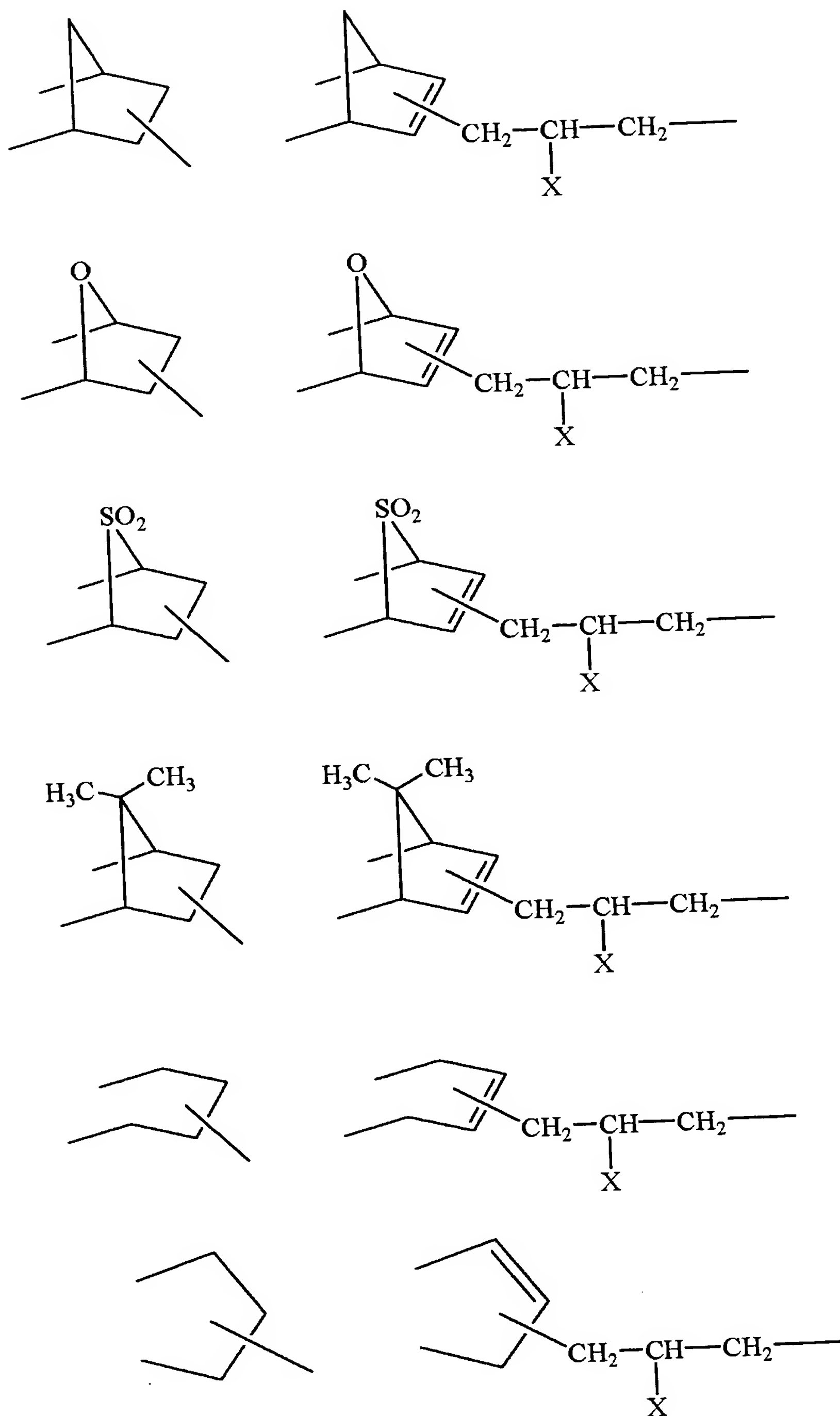
【化 9】



〔式中、Aは2価の有機基、Bは独立に下記に示されるものから選ばれ、略同一方向の2個の単結合部がイミド環に結合して環を形成している3価の基、Yは下記一般式（2）で表される2価の基であり、nは2～100の整数である。〕

【 0 0 0 7 】

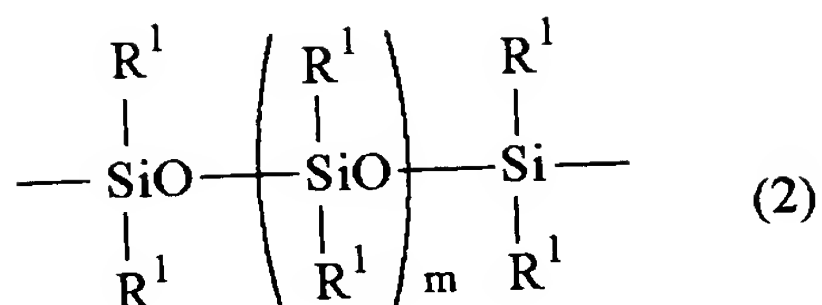
【化10】



(上記各式中、Xは水素原子またはメチル基を表す)

【 0 0 0 8 】

【 化 1 1 】



(式中、 R^1 は独立に1価の有機基を表わし、 m は0～100の整数である)]

【 0 0 0 9 】

【 発 明 の 実 施 の 形 態 】

以下、本発明について詳しく説明する。

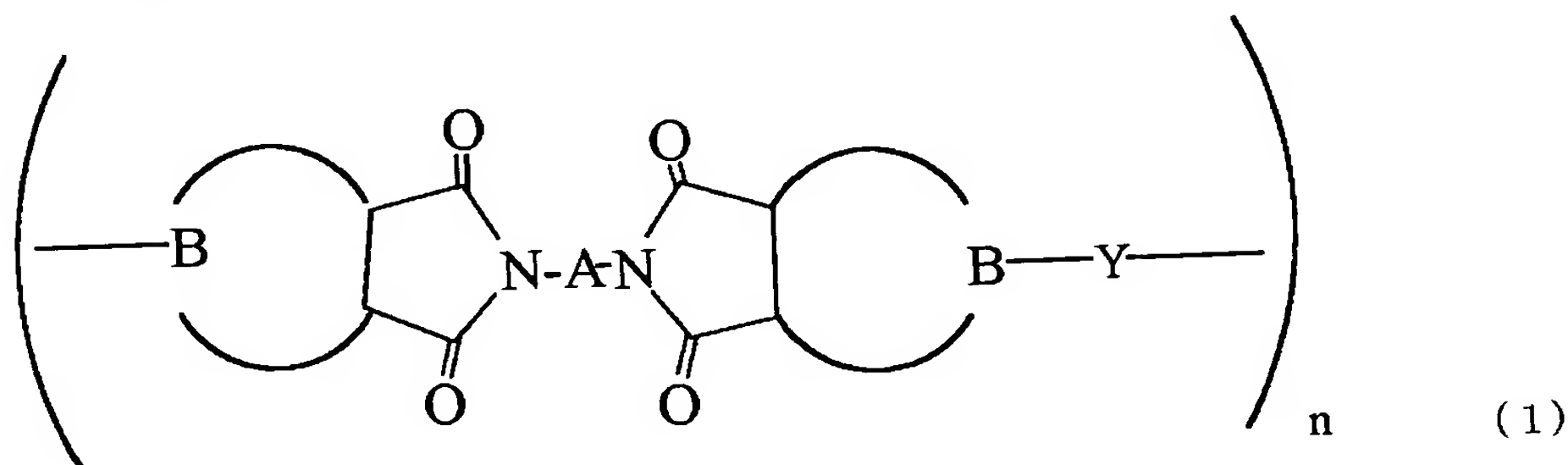
【 0 0 1 0 】

〔 イ ミ ド シ リ コ ー ン 樹 脂 〕

本発明のイミドシリコーン樹脂は、上記のとおり、下記一般式(1)で表わされる構造を有する。

【 0 0 1 1 】

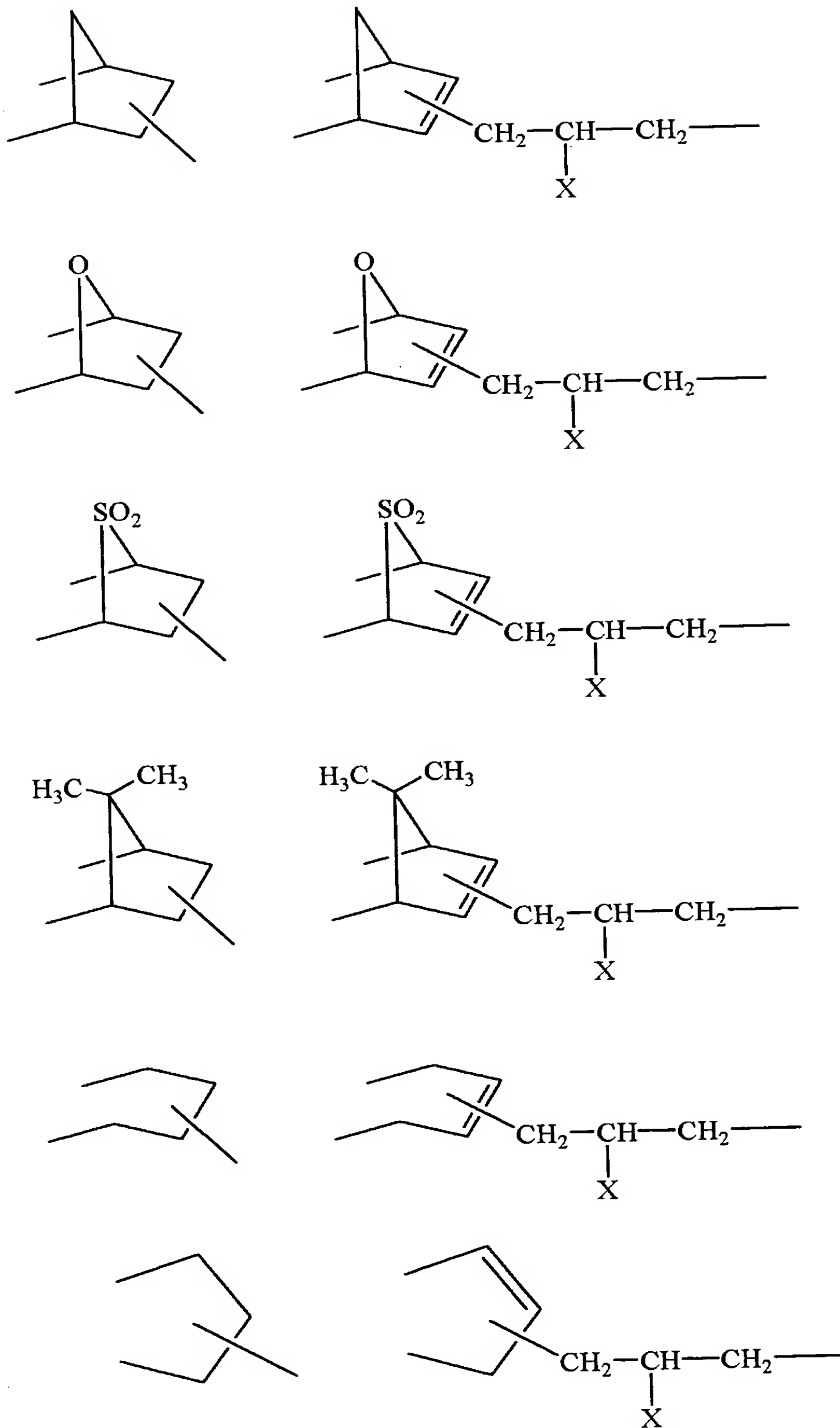
【 化 1 2 】



〔 式中、 A は2価の有機基、 B は独立に下記に示されるものから選ばれ、略同一方向の2個の単結合部がイミド環に結合して環を形成している3価の基、 Y は下記一般式(2)で表される2価の基であり、 n は2～100、好ましくは3～70の整数である。〕

【 0 0 1 2 】

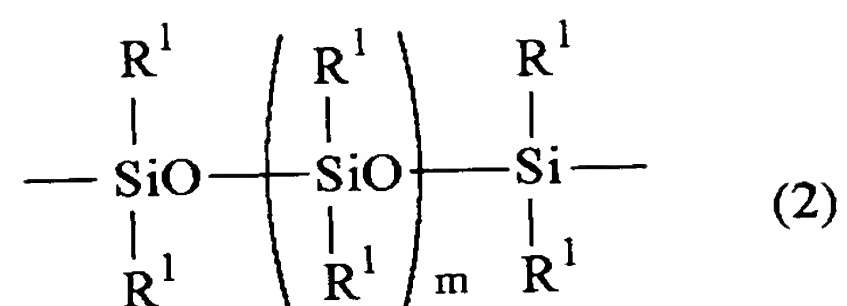
【化 13】



(上記各式中、Xは水素原子またはメチル基を表す)

【 0 0 1 3 】

【 化 1 4 】



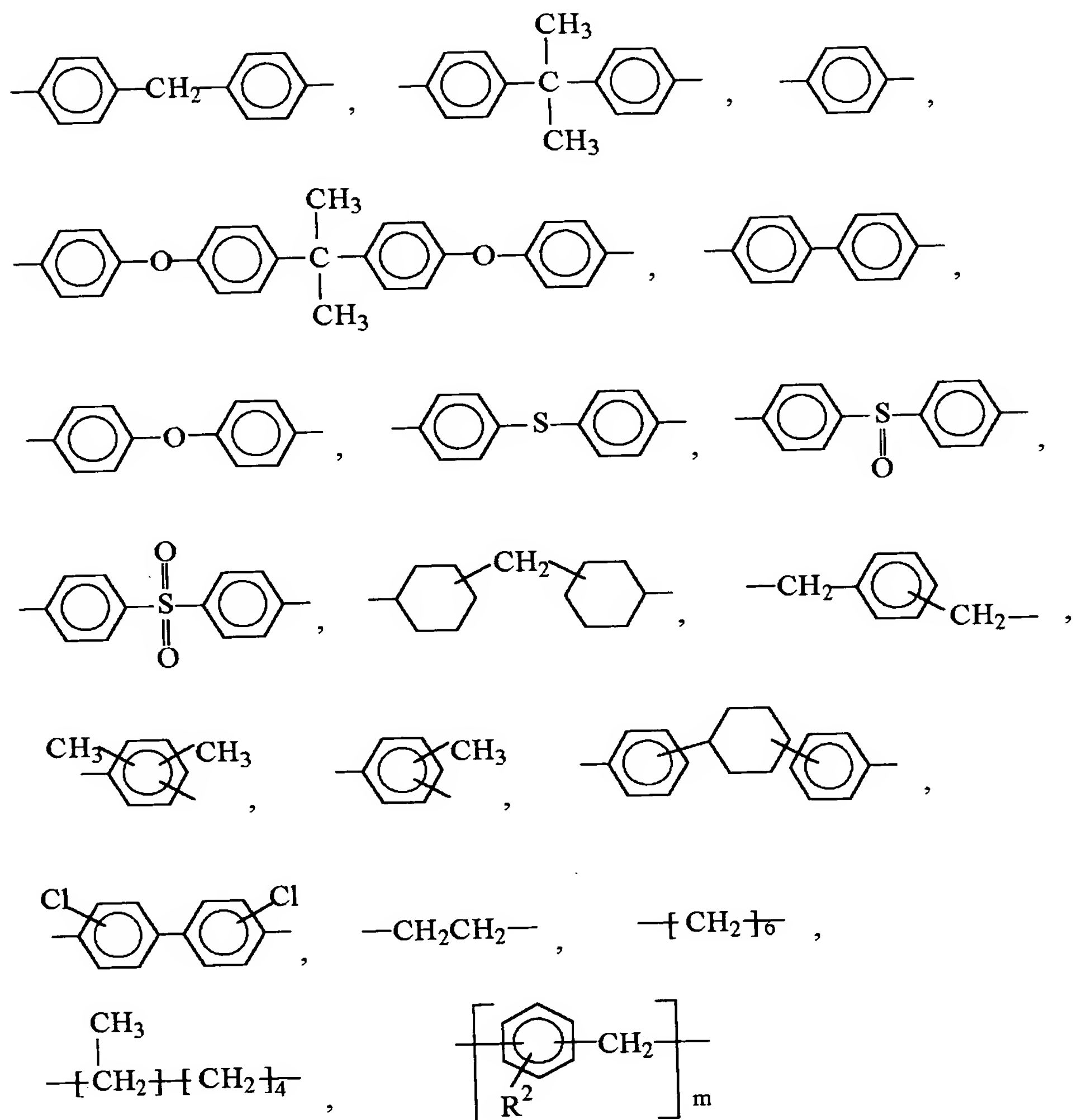
(式中、 R^1 は独立に 1 価の有機基を表わし、 m は 0 ～100、好ましくは 0 ～60 の整数である)]

【 0 0 1 4 】

上記一般式 (1) の 2 価の有機基である A としては、例えば、下記に示されるものが挙げられるが、これに限定されるものではない。

【 0 0 1 5 】

【化 1 5】



(上記式中、 R^2 は非置換または置換の炭素原子数が1～10、好ましくは1～6の1価炭化水素基、 m は1～20、好ましくは1～10の整数である)

【0 0 1 6】

ここで、上記 R^2 としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等のアルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基；フェニル基、トリル基、キシリル基等のアリーキシル基；ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基；3,3,3-トリフルオロプロピル基、3-クロロプロピル基等のハロゲン化アルキル基等が挙げられる。

【0017】

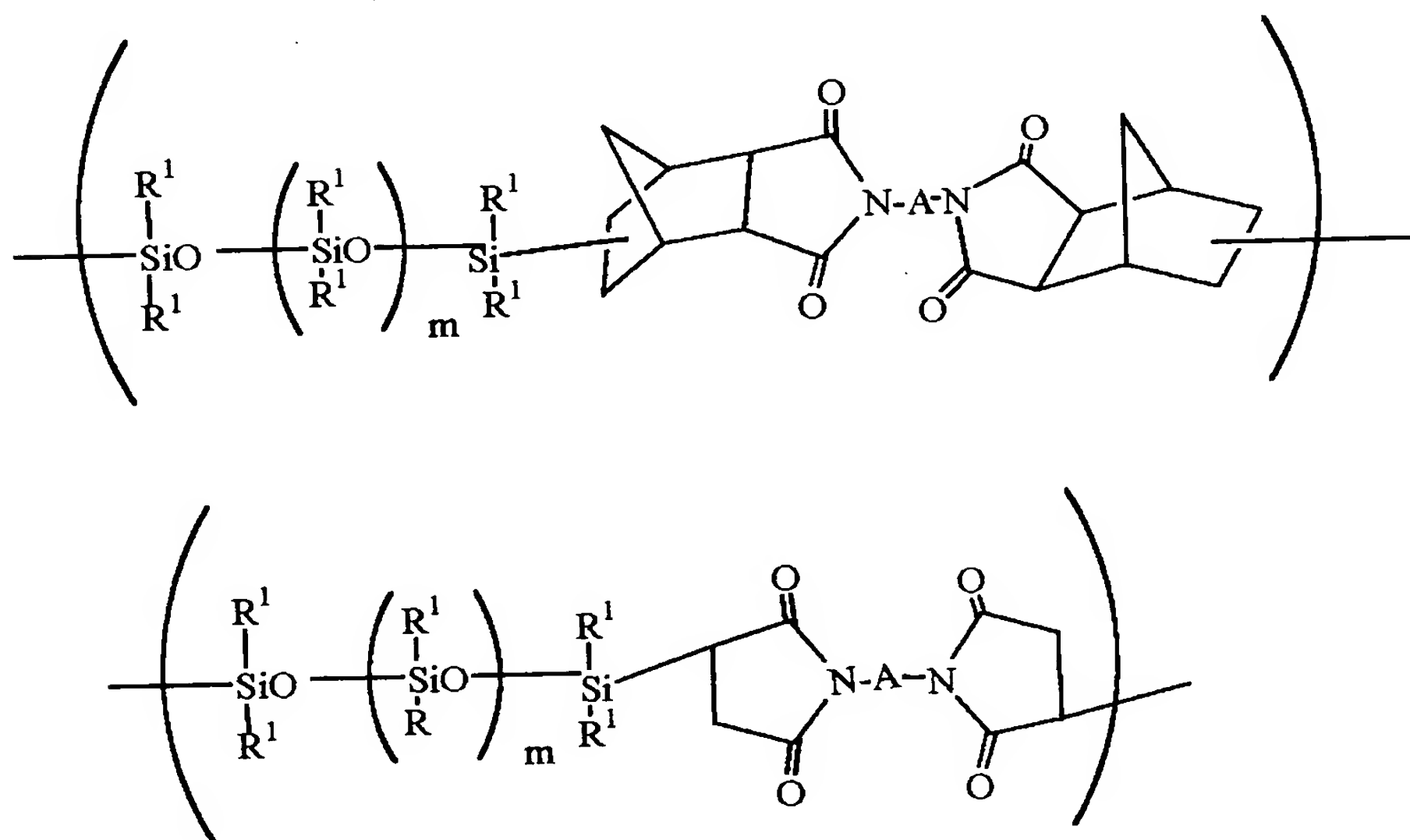
また、上記一般式(2)の1価の有機基である R^1 としては、非置換または置換の炭素原子数1~12、好ましくは1~8の1価炭化水素基、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等のアルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基；フェニル基、トリル基、キシリル基等のアリール基；ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基；3,3,3-トリフルオロプロピル基、3-クロロプロピル基等のハロゲン化アルキル基；2-(トリメトキシシリル)エチル基等のトリアルコキシシリル化アルキル基；等その他、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基等のアルコキシ基；フェノキシ基等のアリーロキシ基；シアノ基等を挙げることができる。

【0018】

本発明のイミドシリコーン樹脂としては、例えば下記で示される繰り返し単位を有するものが挙げられるが、これに限定されるものではない。また、下記繰り返し単位を2種以上有する共重合体であってもよい。

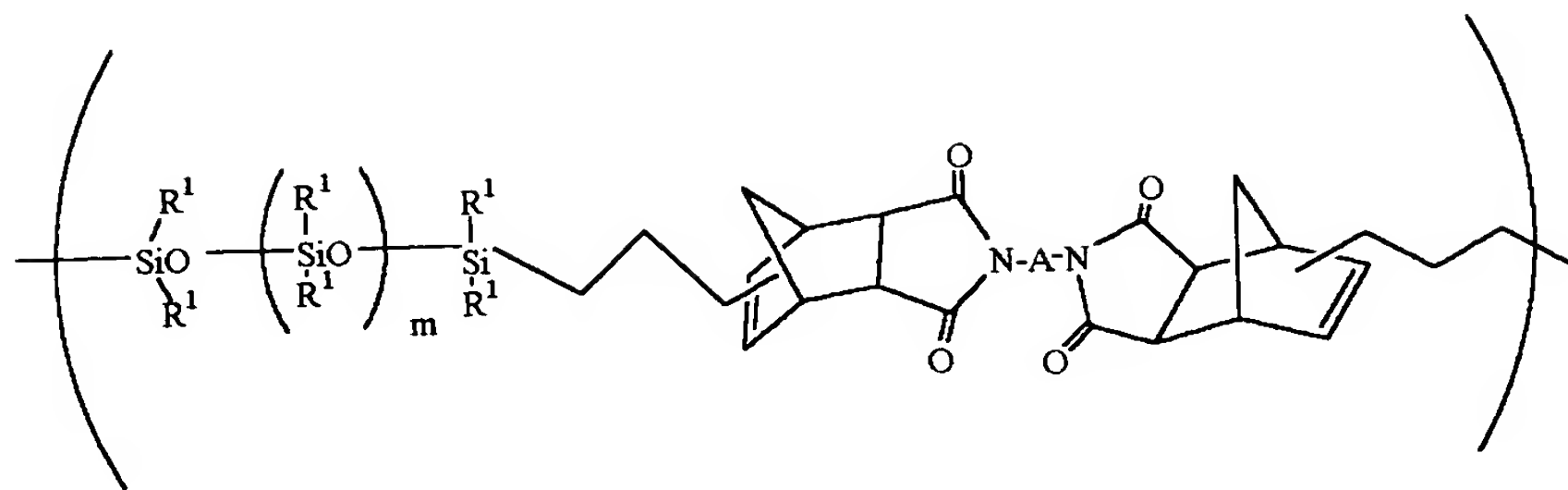
【0019】

【化16】



【0020】

【化 17】



(上記式中、A、R¹およびmは、一般式(1)および一般式(2)に関して定義のとおりである)

【0021】

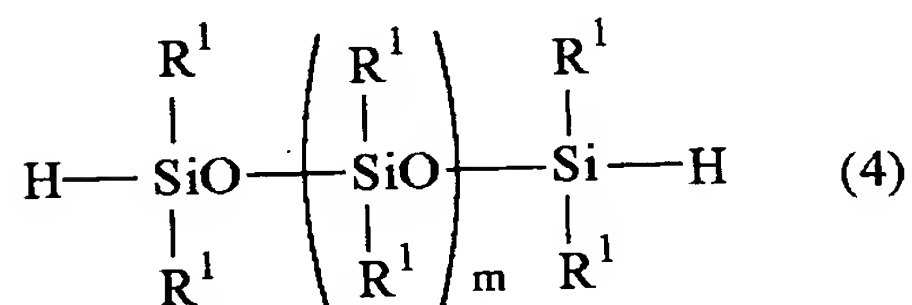
[イミドシリコーン樹脂の製造]

<オルガノポリシロキサン>

本発明のイミドシリコーン樹脂の合成のためには、下記一般式(4)で表わされる末端のケイ素原子に結合した2個の水素原子を有するオルガノポリシロキサンが用いられる。

【0022】

【化 18】



(式中、R¹は前記のとおりであり、mは0~100、好ましくは0~60の整数である)

【0023】

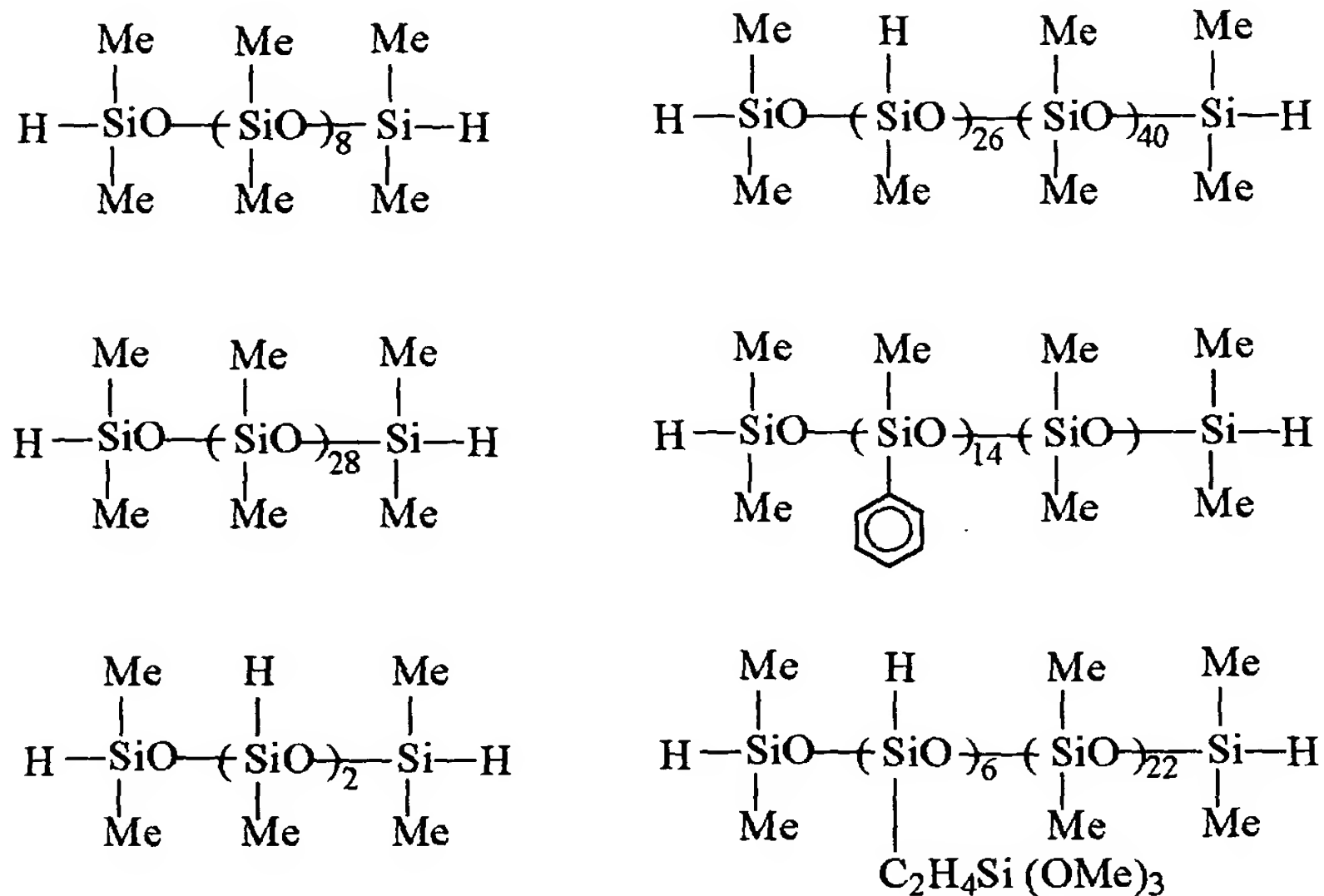
前記オルガノポリシロキサンとしては、例えば、分子鎖両末端ジメチルハイドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン、分子鎖両末端ジメチルハイドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルフェニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端ジメチルハイドロジェンシロキシ基封鎖メチルフェニルポリシロキサン等が挙げられる。

【 0 0 2 4 】

下記に、更に好ましい具体例を示すが、これらに限定されるものではない（なお、Me はメチル基を表す）。

【 0 0 2 5 】

【 化 1 9 】



これらのオルガノポリシロキサンは、1 種単独でも 2 種以上を組合わせても使用することができる。

【 0 0 2 6 】

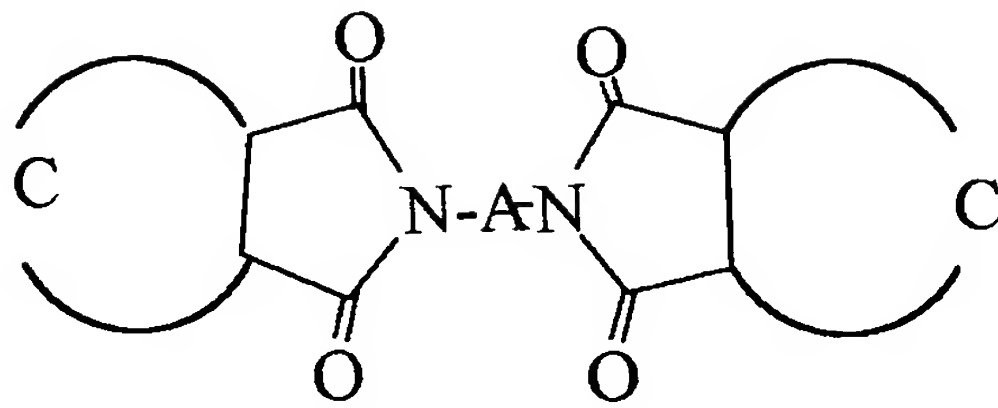
< イミド化合物 >

本発明のイミドシリコーン樹脂の合成のためには、下記一般式（5）で表わされる 2 個の付加反応活性炭素-炭素二重結合を有するイミド化合物が用いられる。

。

【 0 0 2 7 】

【化 2 0】

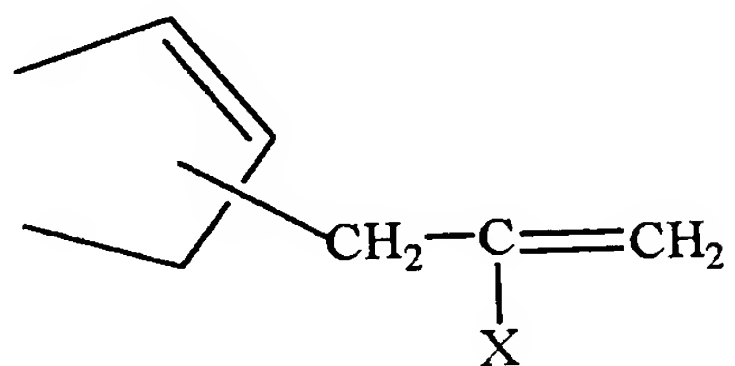
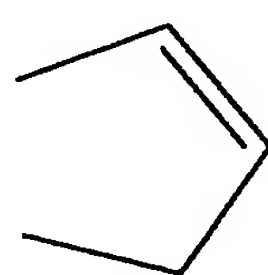
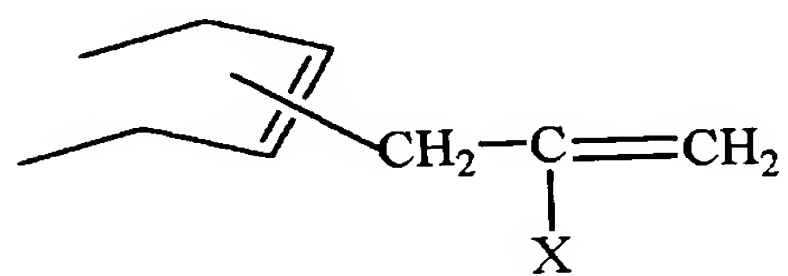
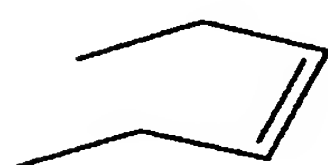
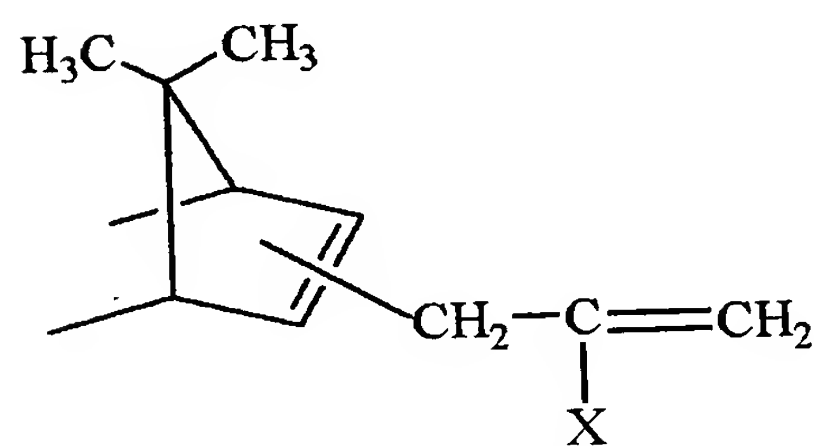
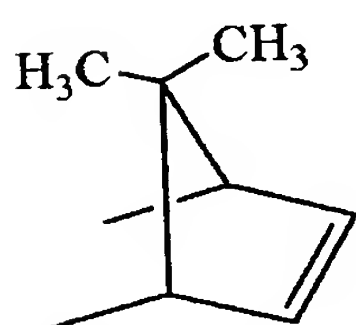
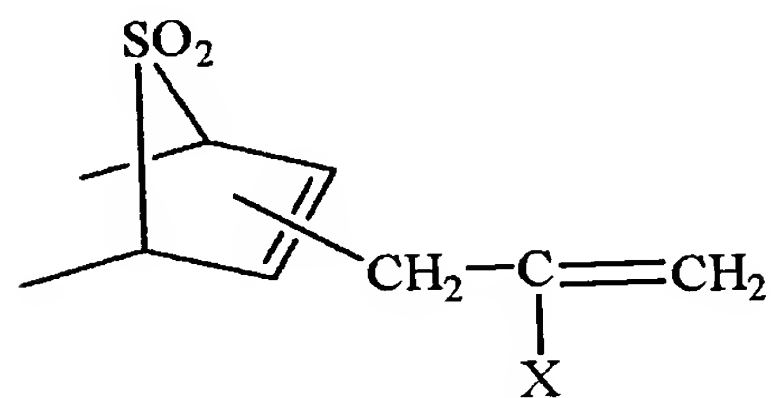
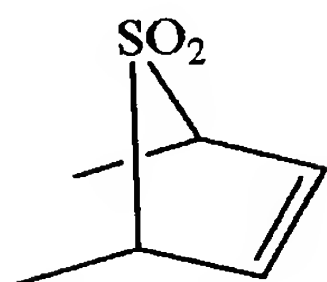
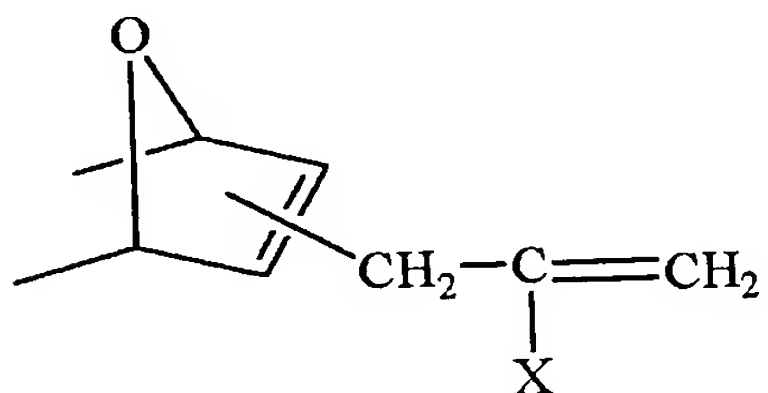
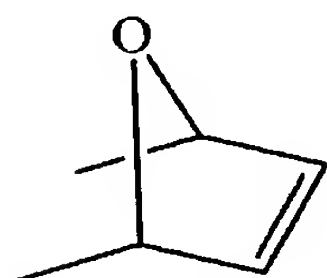
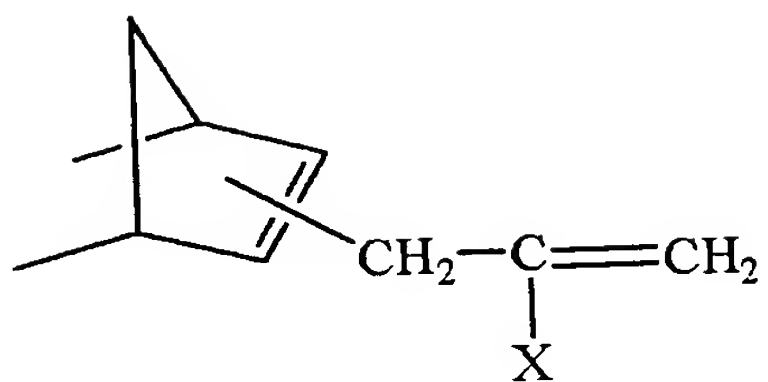
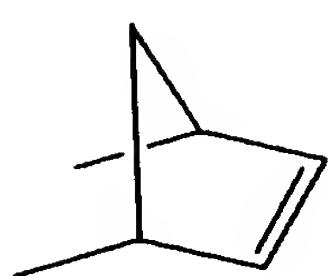


(5)

〔式中、Aは前記のとおり、Cは独立に下記に示されるものから選ばれる2価の基である。〕

【0 0 2 8】

【化 21】



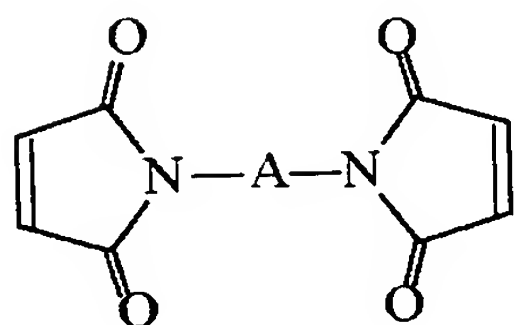
(式中、Xは水素原子またはメチル基を表す)]

【0029】

また、下記一般式で表わされるイミド化合物を用いることもできる。

【0030】

【化22】



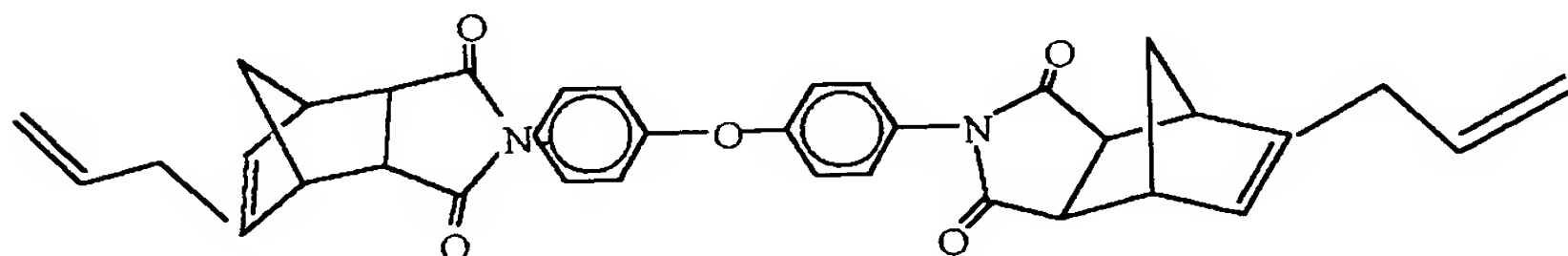
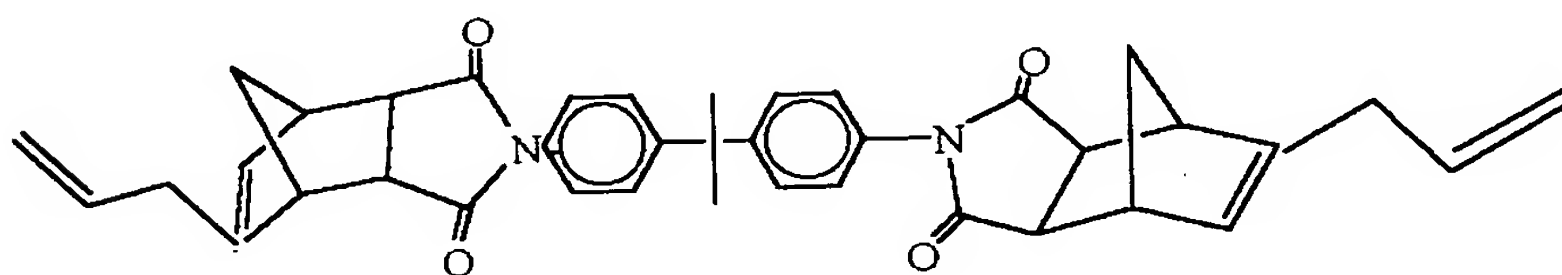
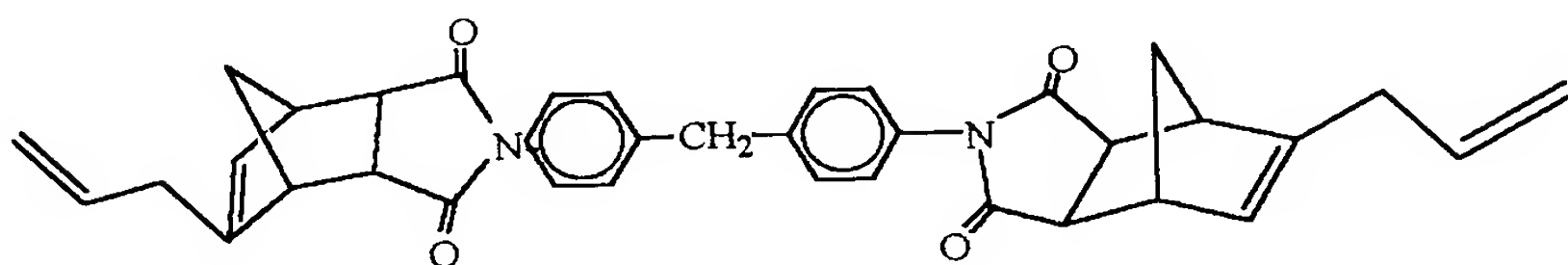
(式中、Aは、前記のとおりである)

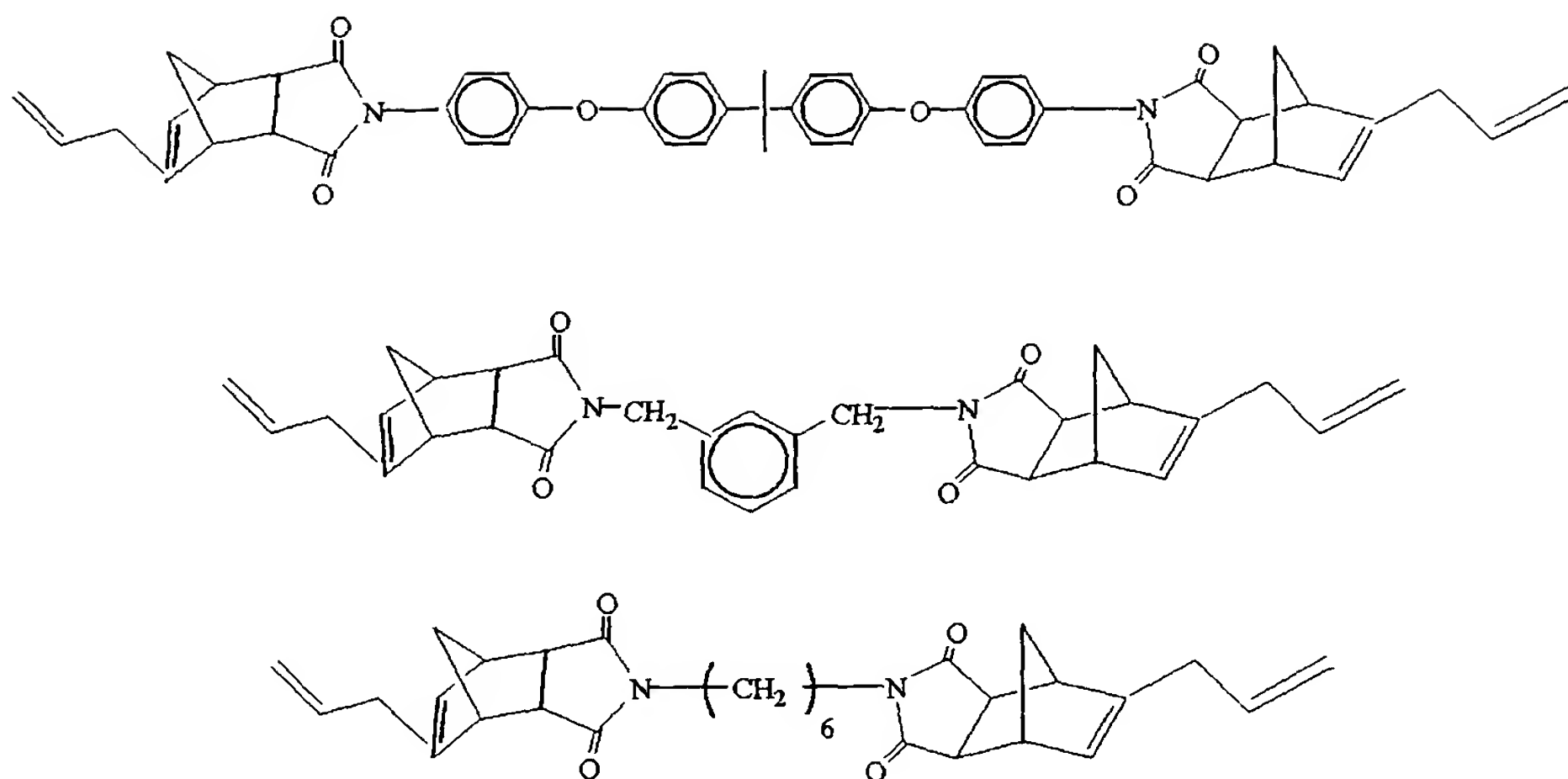
【0031】

以下に、本発明で用いるイミド化合物の具体例を示すが、これに限定されるものではない。

【0032】

【化23】





これらのイミド化合物は、1種単独でも2種以上組合わせても使用することができる。

【0033】

イミド化合物の反応性については、環内オレフィン性炭素-炭素二重結合（即ち、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ で表わされる2価の基）とともに、アリル基等のオレフィン性炭素-炭素二重結合（1価の基、例えば、 $-\text{CH}=\text{CH}_2$ ）とを1分子中に共有するイミド化合物の場合、実質上、前者（2価の基）はヒドロシリレーション反応（ $\equiv\text{SiH}$ 基との付加反応）には関与せず、不活性であり、専ら後者（アリル基等）が前記反応に対し活性を有する。

【0034】

<付加反応>

本発明に係るイミドシリコーン樹脂の製造方法は、上記オレフィン性炭素-炭素二重結合含有イミド化合物と上記オルガノポリシロキサンとをヒドロシリレーションにより付加させるものであるが（例えば、 $\equiv\text{SiH}$ と $\text{CH}_2=\text{CH}-$ または $-\text{CH}=\text{CH}-$ との付加反応）、当該反応に際して用いられる触媒は、従来より公知の触媒でよく、例えば、塩化白金酸、塩化白金酸のアルコール溶液、白金のオレフィン錯体、白金のアルケニルシロキサン錯体、白金のカルボニル錯体等の白金系触媒；トリス(トリフェニルフォスフィン)ロジウム等のロジウム系触媒；ビス(シクロオクタジエニル)ジクロロイリジウム等のイリジウム系触媒が好適

に用いられる。前記付加反応用触媒の使用量は、触媒としての有効量でよく特に限定されないが、通常、上記イミド化合物と上記オルガノポリシロキサンの合計量 100重量部に対して 0.001～20重量部、好ましくは、0.01～5重量部程度である。

【 0 0 3 5 】

また、上記付加反応には、上記反応原料の種類等により、溶媒を用いなくともよいが、必要に応じて溶媒を使用しても差し支えない。溶媒を用いる場合の例としては、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素；テトラヒドロフラン、エチレングリコールブチルエーテルアセテート等のエーテル系化合物；ヘキサン、メチルシクロヘキサン等の脂肪族炭化水素；N-メチル-2-ピロリドン、 γ -ブチロラクトン、シクロヘキサノン等の極性溶剤が挙げられる。

【 0 0 3 6 】

反応温度は特に制限されることはないが、好ましくは 60℃～120℃の範囲であり、また、反応時間は、通常、30分～12時間程度である。

【 0 0 3 7 】

さらに、上記付加反応において、1分子中にケイ素原子に結合した水素原子（即ち、 $\equiv \text{SiH}$ 基）を2個以上有するオルガノポリシロキサンの $\equiv \text{SiH}$ 基の当量を α とし、1分子中に2個以上のオレフィン性炭素-炭素二重結合を有するイミド化合物中のヒドロシリレーション反応に活性なオレフィン性炭素-炭素二重結合の当量の β とした場合、両者の配合比は、通常、 $0.67 \leq \alpha / \beta \leq 1.5$ 、より好ましくは $0.95 \leq \alpha / \beta \leq 1.05$ である。前記比の値がこの範囲を超えると、小さすぎても、逆に多きすぎてもと高分子量化が望めず、また、得られたイミドシリコーン樹脂から良好な硬化樹脂被膜が得られない。

【 0 0 3 8 】

〔イミドシリコーン硬化樹脂被膜〕

本発明のイミドシリコーン樹脂は、上記付加反応に際して使用可能な上記トルエン、テトラヒドロフラン、エチレングリコールブチルエーテルアセテート等の溶剤に溶解して、ガラス、鉄、銅、ニッケル、アルミニウム等の金属、ガラス等の基材からなるの基板上に塗布し、溶剤を蒸発・除去して製膜した後に、40℃～

400℃、好ましくは 80℃～250℃の範囲の温度条件で、0.01～30時間、好ましくは 0.1～20時間加熱することにより、表面が平滑で、アルコール類、ケトン類、トルエン系等に対する耐溶剤性に優れた良好な硬化樹脂被膜を与える。硬化樹脂被膜は、形成方法にもよるが、1 μm～1 cm程度の範囲内で任意なものとすることができる。また、得られた硬化樹脂被膜は、基材との接着性乃至密着性に優れたものである。

【 0 0 3 9 】

また、本発明のイミドシリコーン樹脂の硬化に際して、架橋反応を促進する目的で硬化触媒を添加することも可能である。使用される硬化触媒としては、有機過酸化物、オニウム塩、カチオン触媒等が挙げられる。有機過酸化物の例としてはベンゾイルパーオキサイド、2,4-ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、ジイソブチルパーオキサイド、ビス-(4-*t*-ブチルシクロヘキシル)パーオキサイド、*t*-ブチルパーオキシイソブチレート、2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、ジメチル-2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)、2,2'-アゾビス[N-(2-プロペニル)-2-メチルプロピオアミド]等が挙げられ、オニウム塩の例としては、ピリジウム *p*-トルエンスルホネート、ピリジニウム *m*-ニトロベンゼンスルホネート、ベンジルトリエチルアンモニウムクロリド等が挙げられ、カチオン触媒としては、*p*-トルエンスルホン酸、*p*-トルエンスルホン酸メチル、*p*-キシレンスルホン酸等が挙げられる。硬化触媒を用いる場合、その使用量は特に限定されず、触媒としての有効量であればよいが、通常、上記ポリオルガノシロキサンおよび上記イミド化合物の合計量 100重量部に対して 0.1～4 重量部程度である。

【 0 0 4 0 】

また、上記架橋・硬化反応機構については、ヒドロシリレーション反応に関与しなかった環内オレフィン性炭素-炭素二重結合および/またはヒドロシリレーション反応後に残存している端部のオレフィン性炭素-炭素二重結合の解裂に基づくものと推測される。

【 0 0 4 1 】

[その他の成分等]

さらに、本発明のイミドシリコーン樹脂には必要に応じて無機質充填剤を配合して樹脂組成物としても差し支えない。この無機質充填剤の例としては、熔融シリカ、結晶シリカ、アルミナ、カーボンブラック、マイカ、クレー、カオリン、ガラスビーズ、窒化アルミニウム、亜鉛華、炭酸カルシウム、酸化チタン等を挙げることができる。これらの無機質充填剤は、1種単独でも2種以上組合わせても使用することができる。また、その配合量は特に制限はないが、好ましくはイミドシリコーン樹脂 100重量部に対して1～500重量部程度である。

【0042】

また、本発明のイミドシリコーン樹脂には、導電性を付与するために必要に応じて導電性粒子を配合して樹脂組成物としてもよい。この導電性粒子の例としては金、銀、銅、ニッケル等の金属粒子の他、プラスチック等の表面を金属で被覆した粒子が挙げられる。これらの導電性粒子は、1種単独でも2種以上組合わせても使用することができる。また、その配合量は特に制限はないが、好ましくはイミドシリコーン樹脂 100重量部に対して100～1000重量部程度である。

【0043】

さらに、本発明のイミドシリコーン樹脂を硬化して得られる硬化樹脂被膜と基材との接着性・密着性を向上させるために、必要に応じてカーボンファンクショナルシランを添加してもよい。カーボンファンクショナルシランの例としては、 γ -グリシドシキプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、2-(γ -アミノプロピル)エチルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン等が挙げられる。これらは1種単独でも2種以上組合わせても使用することができる。また、カーボンファンクショナルシランの配合量は、通常、イミドシリコーン樹脂 100重量部に対して0.1～10重量部程度である。

【0044】

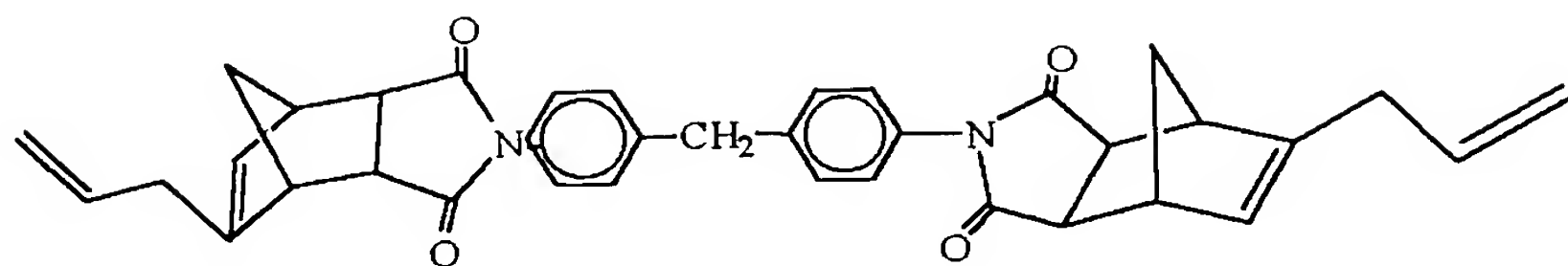
【実施例】

実施例1（イミドシリコーン樹脂の合成）

攪拌機、温度計および窒素置換装置を備えた1Lフラスコ内に、下記式：

【0045】

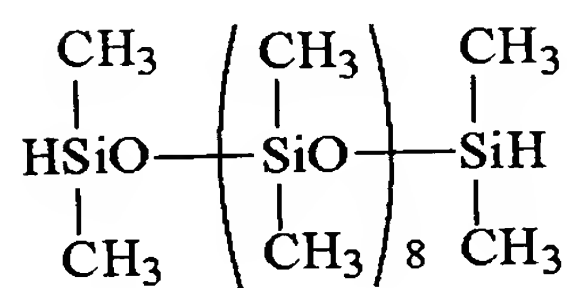
【化 2 4】



で表わされるオレフィン性炭素-炭素二重結合を有するイミド化合物 100重量部 (0.175モル)、平均的に下記構造式：

【0046】

【化 2 5】



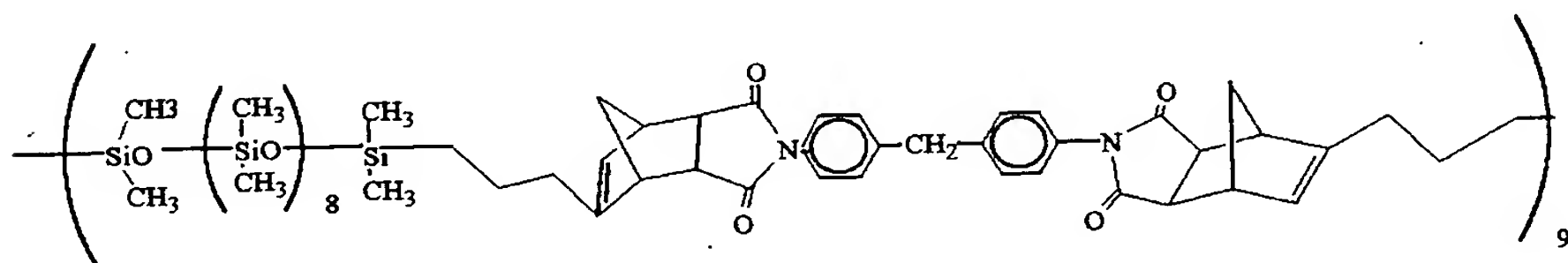
で表わされるオルガノポリシロキサン 128重量部 (0.176モル) およびトルエン 200重量部を加え、2重量%の塩化白金酸のエタノール溶液を 0.2重量部添加し、90℃で5時間攪拌した。得られた反応生成物から溶媒を除去して目的とするイミドシリコーン樹脂 218重量部を得た。このイミドシリコーンの外観は淡黄色透明の固体であった。ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) による数平均分子量は 12,000であった。

【0047】

GPC分析、IR分析、¹H-NMR分析の結果、得られたイミドシリコーン樹脂は、平均的に下記構造式で表されるものであることがわかった。

【0048】

【化 2 6】



【0049】

以下に、I R分析および ^1H -NMR分析の結果を示す。

・ I R分析：

アルカンC-H伸縮： 2962 cm^{-1}

イミドC=O伸縮： 1778 cm^{-1} 、 1714 cm^{-1}

イミドC-N伸縮： 1379 cm^{-1}

Si-C伸縮： 1260 cm^{-1}

Si-O-Si伸縮： 1099 cm^{-1}

・ ^1H -NMR分析（単位：ppm）

Si-CH₃： 0～0.3

Si-CH₂-： 0.4～0.6

イミドの二重結合： 5.4～5.6

ジフェニルメタンのフェニル基： 5.7～6.4

また、SiH基の存在を示す4.5ppm付近のピークは検出されなかった。

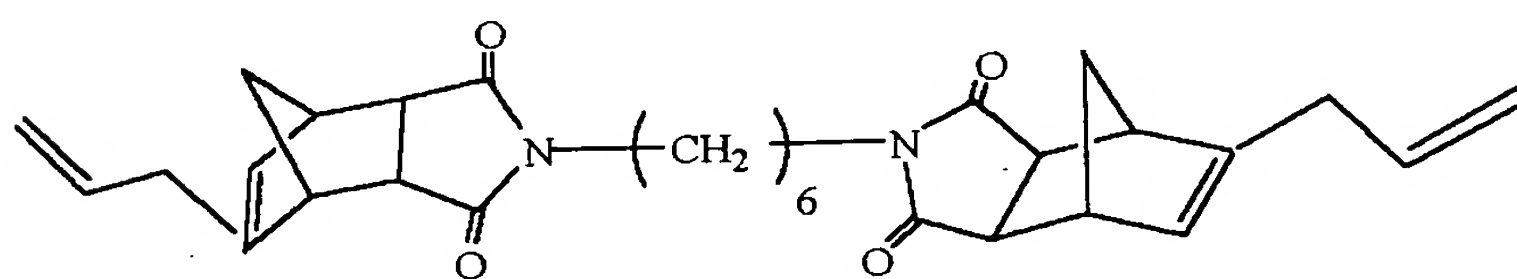
【0050】

実施例2（イミドシリコーン樹脂の合成）

攪拌機、温度計および窒素置換装置を備えた5Lフラスコ内に、下記式：

【0051】

【化27】

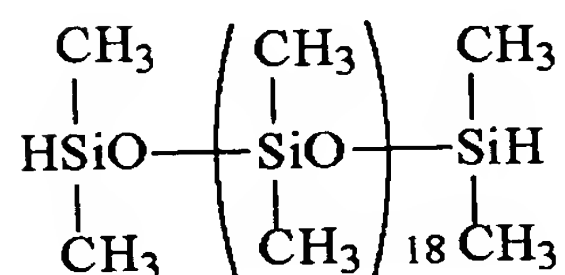


で表わされるオレフィン性炭素-炭素二重結合を有するイミド化合物 488重量部

(1.0モル)、平均的に下記構造式：

【0052】

【化28】



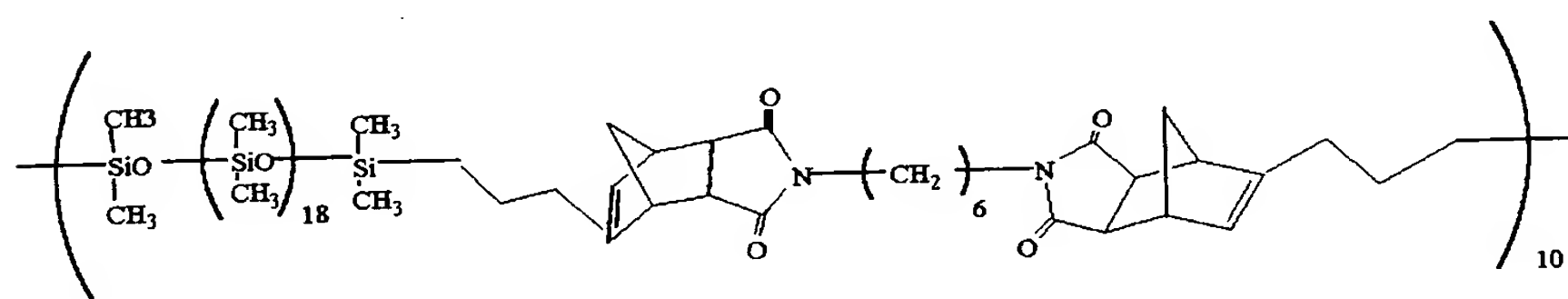
で表わされるオルガノポリシロキサン 1466重量部 (1.6モル) およびトルエン 2000重量部を加え、2重量%の塩化白金酸のエタノール溶液を 0.8重量部添加し、90℃で7時間攪拌した。得られた反応生成物から溶媒を除去して目的とするイミドシリコン樹脂 1860重量部を得た。このイミドシリコンの外観は淡黄色透明のタック感のある固体であった。ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) による数平均分子量は 19,000であった。

【0053】

GPC分析、IR分析、 ^1H -NMR分析の結果、得られたイミドシリコン樹脂は、平均的に下記構造式で表されるものであることがわかった。

【0054】

【化29】



【0055】

以下に、IR分析および ^1H -NMR分析の結果を示す。

・ IR分析：

アルカンC-H伸縮： 2963 cm^{-1}
 イミドC=O伸縮： 1771 cm^{-1} 、1704 cm^{-1}
 イミドC-N伸縮： 1379 cm^{-1}
 Si-C伸縮： 1260 cm^{-1}
 Si-O-Si伸縮： 1099 cm^{-1}

・ ^1H -NMR分析 (単位：ppm)

Si-CH₃： 0～0.3
 Si-CH₂-： 0.4～0.6
 ヘキサメチレン： 1～2
 イミドの二重結合： 5.6～5.9

また、SiH基の存在を示す4.5ppm付近のピークは検出されなかった。

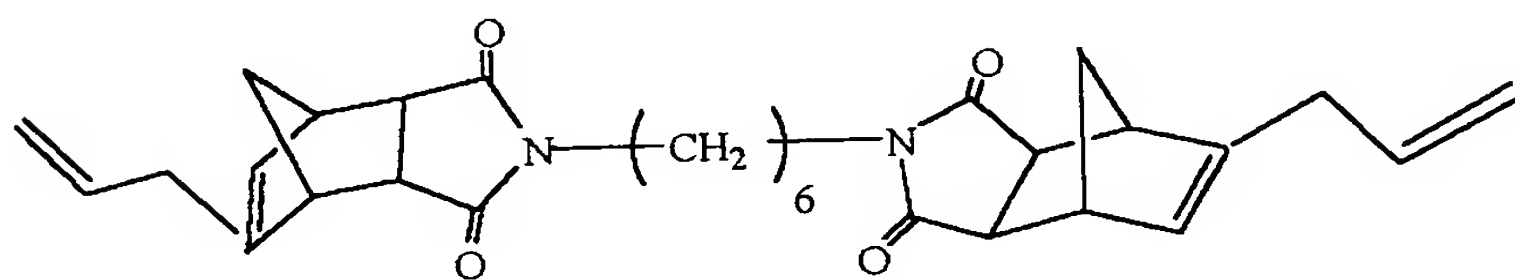
【0056】

実施例3 (イミドシリコン樹脂の合成)

攪拌機、温度計および窒素置換装置を備えた2Lフラスコ内に、下記式：

【0057】

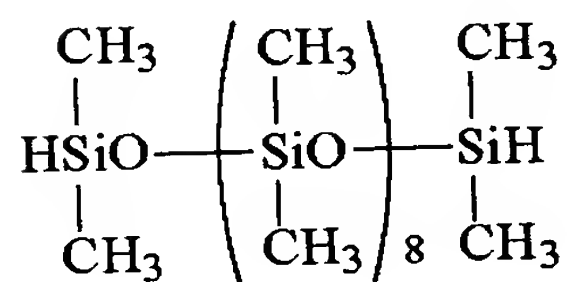
【化30】



で表わされるオレフィン性炭素-炭素二重結合を有するイミド化合物 200重量部 (0.41モル)、平均的に下記構造式：

【0058】

【化31】



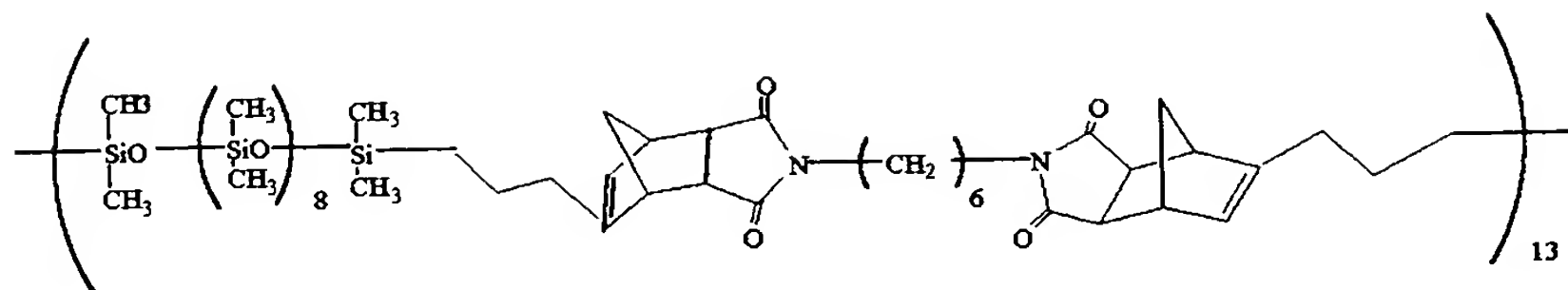
で表わされるオルガノポリシロキサン 298部 (0.41モル) およびトルエン 350重量部を加え、塩化白金酸の2重量%エタノール溶液を0.5重量部添加し、90℃で5時間攪拌した。得られた反応生成物から溶媒を除去して目的とするイミドシリコン樹脂 478重量部を得た。このイミドシリコンの外観は淡黄色透明の粘ちょう体であった。ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) による数平均分子量は16,000であった。

【0059】

GPC分析、IR分析、¹H-NMR分析の結果、得られたイミドシリコン樹脂は、平均的に下記構造式で表されるものであることがわかった。

【0060】

【化 3 2】



【0 0 6 1】

以下に、I R 分析の結果を示す。

・ I R 分析：

アルカン C-H 伸縮： 2963 cm^{-1}

イミド C=O 伸縮： 1778 cm^{-1} 、 1714 cm^{-1}

イミド C-N 伸縮： 1379 cm^{-1}

Si-C 伸縮： 1260 cm^{-1}

Si-O-Si 伸縮： 1098 cm^{-1}

【0 0 6 2】

実施例 4（イミドシリコーン硬化樹脂被膜の作製）

上記実施例 1～3 で得られたイミドシリコーン樹脂を、それぞれ、メチルエチルケトンに濃度が 30 重量%になるように溶解して樹脂溶液とした。

前記各樹脂溶液を、それぞれ、ガラス基板上に塗布し 60°C の温度で 30 分間、更に 230°C の温度で 2 時間加熱し、イミドシリコーン硬化樹脂被膜（厚さ $90\text{ }\mu\text{m}$ ）を作製した。

【0 0 6 3】

上記で得られたガラス板上に密着した状態の各硬化樹脂被膜を、 25°C のメチルエチルケトンに 5 分間浸漬した後、被膜の表面の変化の有無を観察した。その果を表 1 に示す。

なお、「表面平滑」との表示は、硬化樹脂被膜表面がメチルエチルケトンにより膨潤して、前記表面に変形、凹凸等が生じていないことを示す。

【0 0 6 4】

また、前記各樹脂溶液を、それぞれ、銅基板およびガラス板上に塗布し、 60°C の温度で 30 分間、更に 230°C の温度で 2 時間加熱し、イミドシリコーン硬化樹

脂被膜（厚さ： $15\mu\text{m}$ ）を各基板上に形成させた。次いで、 2.1気圧 の飽和水蒸気中に 72時間放置した後、各基板上の前記各硬化被膜について、碁盤目剥離テスト（JIS K 5400）を行い、高温条件放置後の接着性を評価した。その結果を表 1 に示す。

【 0 0 6 5 】

なお、表 1 中の数値（分子／分母）は、分画数 100（分母）当たり、剥離した分画数（分子）を表す。すなわち、 $100/100$ の場合は全く剥離せず、 $0/100$ の場合はすべて剥離したことを示す。

【 0 0 6 6 】

次に、前記各樹脂溶液を、それぞれ、銅基板に塗布し、前記と同様な条件でイミドシリコン硬化樹脂被膜（厚さ： $15\mu\text{m}$ ）を銅基板上に形成させた。これを試験片として、 $2\text{mm}\phi$ のマンドレルにより屈曲追従性を調べた。その結果を表 1 に示す。

なお、○との表示は、屈曲追従性が良好であり、被膜の基材からの剥離または硬化皮膜の破断が生じていないことを表す。

【 0 0 6 7 】

【表 1】

樹脂	耐溶剤性	接着性（碁盤目剥離試験）		屈曲追従性
		銅	ガラス	
実施例 1	表面平滑	100/100	100/100	○
実施例 2	表面平滑	100/100	100/100	○
実施例 3	表面平滑	100/100	100/100	○

【 0 0 6 8 】

【発明の効果】

本発明の新規イミドシリコン樹脂は、加熱処理により容易に硬化樹脂被膜を形成することができるとの特性を有する。この硬化樹脂被膜は、ケトン等の有機

溶剤に対する耐性も高く、さらに高温条件下においても銅等の金属基板への接着性・密着性および耐久性にも優れる。したがって、このイミドシリコーン樹脂は、各種金属の表面保護、半導体素子の保護材、各種基板の保護材、接着剤、耐熱塗料等として有用である。

また、本発明のイミドシリコーン樹脂の製造方法は、簡便であり、効率よく目的物を得ることができる。

【書類名】 要約書

【要約】

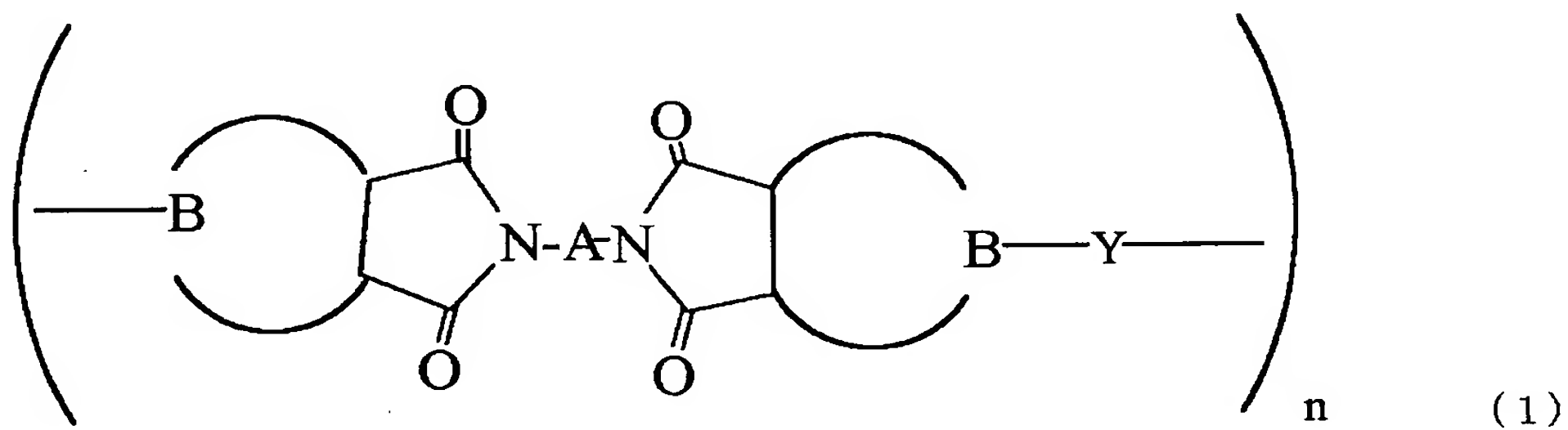
【課題】

加熱処理により容易に耐溶剤性、耐湿性、耐久性等に優れた硬化樹脂被膜を形成することができる新規なイミドシリコーン樹脂、およびその製造方法を提供すること。

【解決手段】

1 分子中にケイ素原子に結合した 2 個の水素原子を有するオルガノポリシロキサンと 1 分子中に 2 個の付加反応活性オレフィン性炭素-炭素二重結合を有するイミド化合物との付加反応生成物である、下記構造 (1) を有するイミドシリコーン樹脂。

【化 1】



【選択図】 なし

特 2 0 0 2 - 2 5 9 3 1 7

認 定 ・ 付 加 情 報

特許出願の番号	特願 2 0 0 2 - 2 5 9 3 1 7
受付番号	5 0 2 0 1 3 2 3 5 5 3
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0 0 9 5
作成日	平成 1 4 年 9 月 5 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成14年 9月 4日
-------	-------------

次頁無

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 2 0 6 0]

1. 変更年月日	1 9 9 0 年 8 月 2 2 日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都千代田区大手町二丁目 6 番 1 号
氏 名	信越化学工業株式会社